

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-253758

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F 1

B 0 1 D 53/94

B 0 1 D 53/36

1 0 2 B

B 0 1 J 23/58

B 0 1 J 23/58

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-58375

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月10日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 上久保 真紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 峰 純一

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 150℃以下の低温を含む条件で、しかも低いHC/NO<sub>x</sub>比条件の排気ガスが高効率で浄化可能な排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法を提供すること。

【解決手段】 白金 (P t) 成分、パラジウム (P d) 成分及びロジウム (R h) 成分から選ばれた1種以上の成分と、アルカリ成分、アルカリ土類成分及び希土類成分から選ばれた1種以上の成分を含む触媒層を第1触媒層とし、その上にβゼオライトを含む第2触媒層を設け、さらにその上に銅 (C u) 成分及び/またはコバルト (C o) 成分を含有するゼオライトを主成分とする第3触媒層を設けた排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層にシリカ (S i O<sub>2</sub>) を含有させる構成とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金(Pt)成分、パラジウム(Pd)成分及びロジウム(Rh)成分から選ばれた1種以上の成分と、アルカリ成分、アルカリ土類成分及び希土類成分から選ばれた1種以上の成分を含む触媒層を第1触媒層とし、その上にβゼオライトを含む第2触媒層を設け、さらにその上に銅(Cu)成分及び/またはコバルト(Co)成分を含有するゼオライトを主成分とする第3触媒層を設けた排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層にシリカ(SiO<sub>2</sub>)を含有させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 請求項1記載の排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層の直径1nm以上4nm以下の細孔の容積和が、直径1nm以上100nm以下の細孔の容積総和の50%以上であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 請求項1または2記載の排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層に含有するシリカ量がβゼオライトに対して10～50重量部であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかの項に記載の排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層のシリカが、粒径1nm以上4nm以下であるシリカゾルを原料とすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかの項に記載の排気ガス浄化用触媒において、第1触媒層が含有するアルカリ、アルカリ土類及び希土類成分が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)、セリウム(Ce)から選ばれた1種以上の成分であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかの項に記載の排気ガス浄化用触媒において、第1触媒層が含有するアルカリ、アルカリ土類及び希土類成分から選ばれた1種以上の成分の含有量が、ヘニカム状モノリス触媒1L当たり0.1モルを超えて0.6モル以下の範囲で含有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかの項に記載の排気ガス浄化用触媒を用いた排気ガス浄化方法であって、空燃比(Air/Fuel比=A/F)が14.7以上のリーン条件で運転される内燃機関の排気系に前記排気ガス浄化用触媒を設置し、酸素濃度が5%以上で、かつ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率(以下、HC/NO<sub>x</sub>比と略記)が0を超えて10以下の排気ガスを流通、接触させることを特徴とする排気ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関、燃焼器等から排出される排気ガスを浄化するための技術に係り、特に酸素を過剰に含むリーン排気ガス中の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を高効率で浄化するのに好適な排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の自動車エンジン等の排気ガスのように酸化成分と還元成分とをほぼ等しく含む排気ガスを浄化するための触媒としては、3元触媒が広く用いられている。これは、Pt、Pd、Rh等の貴金属成分及びセリア(Ce)成分をはじめとする各種成分を担持した活性アルミナを主成分とする触媒であり、排気ガス中の有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物を高効率で浄化できる。

【0003】一方、近年は燃費向上、二酸化炭素の排出量削減の観点から、理論空燃比より高い空燃比でも運転するリーン・バーンエンジンが注目されている。このようなエンジンの排気ガス(リーン排気ガスという)は、理論空燃比近傍で運転する従来エンジンの排気ガス(ストイキ排気ガスという)に比較して、酸素含有率が高く、上記3元触媒では窒素酸化物の浄化が不十分となる。そこで、リーン・バーンエンジン排気ガスの窒素酸化物を高効率で浄化できる新触媒が望まれていた。

【0004】各種の金属成分をY型、L型、モルデナイト、MF1ゼオライト等のゼオライトに担持したゼオライト系触媒は、リーン排気ガス中において炭化水素類の共存下でNO<sub>x</sub>を比較的効率良く浄化できる能力を有している。この金属成分としては、銅(Cu)、コバルト(Co)、銀(Ag)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)等の遷移金属成分、貴金属成分では白金(Pt)も有効であることが認められているが、中でもCuを担持したCu-ゼオライト系触媒が、高流速ガス条件下でも比較的優れたNO<sub>x</sub>浄化能力を示すため、自動車のような小型移動発生源や定置型の自家発電用エンジン等の排気ガス浄化への適用に期待が掛けられていた。

【0005】しかし、上記金属成分を担持したゼオライト系触媒には次の問題点があるため、リーン条件で運転される自動車の排気ガス浄化用触媒としては実用化に至っていない。まず、NO<sub>x</sub>を比較的効率良く浄化できる温度範囲が狭く、特に150℃から300℃の比較的低い温度領域では十分なNO<sub>x</sub>浄化能力が得られない。また、排気ガス中に炭化水素が比較的少ない、特にHC/NO<sub>x</sub>比が5～6以下となる条件ではNO<sub>x</sub>浄化能力が急激に低下する。さらには、水蒸気を含む高温(600℃以上)の条件(水熱条件)下で極めて劣化が激しいという根本的な問題点があるため、リーン・バーン自動車からの排気ガス浄化用触媒としては実用化に至っていない。

【0006】上記低温度領域でのNO<sub>x</sub>浄化能力の向上に対しては、例えば、Cu-ゼオライト系触媒層の下層

10

20

30

40

50

に貴金属触媒層を設けることにより、貴金属触媒層での反応熱を利用し、より低温から上層のCu-ゼオライト系触媒を作動させることが既に特開平1-127044号公報、特開平5-68888号公報などで提案されている。しかし、この場合は下層の貴金属触媒層における酸化反応熱のために、劣化が激しくなったり、さらには、貴金属触媒層の強い酸化活性のためにH<sub>2</sub>C類が優先的に酸化消費されるので、NO<sub>x</sub>浄化率の低下を招く。この影響は、Cu-ゼオライト系触媒層に貴金属成分を共存させる場合（特開平1-31074号公報、特開平5-168939号公報）には特に大きい。

【0007】また、Pt系触媒を用いば、200～250℃の比較的低温域でもNO<sub>x</sub>を転化できるが、NO<sub>x</sub>への転化のみでなく、N<sub>2</sub>Oの生成も無視できず、環境への悪影響から、そのままでは使用できない状況にある。

【0008】Cu-ゼオライト系触媒、Pt系触媒、いずれの触媒でも、低H<sub>2</sub>C/NO<sub>x</sub>比の排気ガス条件では、NO<sub>x</sub>浄化能が不十分となる。そこで、還元剤となるH<sub>2</sub>C類、アルコール類等を触媒入り口に二次的に供給する浄化方法も提案されている。この場合、還元剤のタンクを車載する方法、燃料を還元剤に直接利用する方法等が提案されているが、前者の場合にはタンクの搭載場所や重量増の問題点、後者の場合にはエンジンの燃費が犠牲になるという問題点が生ずる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温度領域及び低H<sub>2</sub>C/NO<sub>x</sub>比ではゼオライト系触媒のNO<sub>x</sub>浄化能力が不十分であり、かつ高温水熱条件下では劣化が激しいという上記問題点を解決し、性能を大幅に向上させた実用レベルの排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、Pt成分、Pd成分及びRh成分から選ばれた1種以上の成分と、アルカリ成分、アルカリ土類成分及び希土類成分から選ばれた1種以上の成分を含む触媒層を第1触媒層とし、その上にシリカ及びβゼオライトを含む第2触媒層を設け、さらにその上にCu成分及び/またはCo成分を含むゼオライトを主成分とする第3触媒層を設けた排気ガス浄化用触媒を用意し、該排気ガス浄化用触媒をA/F比が1.4、7以上のリーンの条件で運転される内燃機関の排気系に設置し、酸素濃度5%以上、かつH<sub>2</sub>C/NO<sub>x</sub>比が0を超えて1.0以下の排気ガスを流通、接触させることにより上記目的を達成するものであり、特に、第2触媒層にシリカ及びβゼオライトを含有させることにより、より高い浄化性能を達成するものである。

【0011】本発明になる触媒は、上記3層から成り、かつその組合せ方に大きな特徴を有している。第1触媒層はNO<sub>x</sub>を酸化してより反応性の高いNO<sub>x</sub>種に転換

する役割を有し、第3層のNO<sub>x</sub>還元剤（還元触媒）の低温活性を促進させる。第2触媒層は、排気ガスが低温度領域にある時にH<sub>2</sub>C類を効果的にトラップし、第3層のNO<sub>x</sub>還元剤が作動する温度域になるとH<sub>2</sub>C類を供給してNO<sub>x</sub>の還元を促進する。ここで、第2触媒層に特定のシリカ及びβゼオライトを含有させることによりH<sub>2</sub>Cのトラップに好都合な細孔分布を形成し、浄化効率を著しく向上している。第1及び第2触媒層は高温水熱条件下に長時間曝されることにより劣化した第3触媒層のNO<sub>x</sub>酸化能力及びH<sub>2</sub>C吸着を補い、これにより触媒の劣化分を補うのである。

【0012】上記3層の組合せ方は、NO<sub>x</sub>還元剤を含む触媒層を最表面に、貴金属成分を含む触媒層を最下層に配置する。NO<sub>x</sub>還元剤層と貴金属触媒層を直接接触させると活性成分同士の反応が起こるなど、触媒劣化の面で必ずしも好ましくない場合がある。本発明では、NO<sub>x</sub>還元剤層と貴金属触媒層の間にシリカ及びβゼオライトを配することによりH<sub>2</sub>C類の吸着特性を著しく向上させ、これにより優れた高い耐久性も実現している。

【0013】本発明では、第2触媒層における細孔分布が重要であり、それには含有させるシリカ量及びそのシリカ原料の平均粒径の影響が大きい。第2触媒層における細孔分布としては、直径1nm以上4nm以下の細孔の容積和が、直径1nm以上100nm以下の細孔の容積総和の50%以上である場合に、NO<sub>x</sub>浄化性能の向上効果が大きい。含有させるシリカ量はβゼオライトに対して10～50重量部が好ましく、そのシリカ原料の平均粒径は、1nm以上4nm以下であることが好ましい。ここで、第1触媒層が含有するアルカリ、アルカリ土類及び希土類成分としてはMg、Ca、K、Ba、La、Sr、Cs、Ceから選ばれた1種以上の成分が有効であり、該成分の含有量はハニカム状モノリス触媒1L当たり0.1モルを超えて0.6モル以下の範囲で効果が発揮される。該成分の含有量は、少ないと効果が小さく、多すぎると貴金属の効果が打ち消されてしまう。

【0014】本発明で用いる第2触媒層のβゼオライトのシリカ/アルミナ比は20以上150以下であることが好ましい。シリカ/アルミナ比が小さすぎるとゼオライト骨格が不安定になり、逆にシリカ/アルミナ比が大きすぎるとH<sub>2</sub>C類を保持する力が弱くなり、第3触媒層が作動開始する温度までH<sub>2</sub>C類を蓄えることが出来なくなる。また、第2触媒層のβゼオライト量としては、ハニカム状モノリス触媒1L当たり20g以上100g以下が有効である。

【0015】NO<sub>x</sub>還元剤を含む第3触媒層のゼオライトとしては、Y型ゼオライト、フェリエライト、モルデナイト等も活性を有するが、とりわけMF1ゼオライト及び/またはβゼオライトが有効であり、そのシリカ/アルミナ比は20以上80以下が好ましい。シリカ/アルミナ比が小さすぎるとゼオライト骨格が不安定になる

と同時にイオン交換で担持される活性成分(Cu及び/またはCo)の量が過剰となり、分散性が低下して活性点1点当たりの活性が急激に低下するとともに、活性点同士の凝集が起こりやすく、いわゆるコーキングによる劣化が進みやすくなる。しかし、シリカ/アルミナ比が大きすぎると活性点の数が少なすぎて十分な活性が得られない。

【0016】また、第3触媒層のコート(担持)量はハニカム状モノリス触媒1L当たり120g以上300g以下が好ましい。触媒層のコート量が少ないと高SV下での活性が不十分となり、逆に多すぎると、第1層、第2層への反応分子の拡散を妨げたり、圧力損失が大きくなるなどの悪影響が生じる。本発明におけるゼオライトは、水熱処理、再合成などによって、結晶性を高めるとより安定化し、耐熱性、耐久性の高い触媒が得られるので好ましい。

【0017】本発明になる排気ガス浄化用触媒を得るに当たって、ゼオライトに担持する金属成分の原料としては、無機酸塩、酸化物、有機酸塩、塩化物、炭酸塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、アンミン錯化合物等の各種化合物を使用することができ、イオン交換法、含浸法等の通常用いられる方法で担持することができる。通常のイオン交換法、含浸法による場合、金属原料は溶液で用いることが多く、その溶液には、酸あるいは塩基を添加して適当にpHを調節することにより好ましい結果を与える場合もあるが、本発明は担持法によって制限されるものではない。

【0018】本発明に用いられる触媒は多層化するため、ハニカム形状で使用する必要がある。この場合、ハニカム状の担体に本発明になるゼオライト系触媒を塗布して用いる。このハニカム材料としては、一般にコーゼライト質のものが広く用いられているが、これに限定されるものではなく、金属材料からなるハニカム担体も有効である。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスとの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため、振動があり、かつ限られた空間内で多量の排気ガスを処理することが要求される自動車の排気ガス浄化用触媒として用いる場合に有利となる。

【0019】本発明では、上記ハニカム状モノリス触媒を、空燃比が14.7以上のリーン条件で運転される内燃機関の排気系に設置し、酸素濃度が5%以上で、かつ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率(=HC/NO<sub>x</sub>比)が1.0以下の排気ガスを流通、接触させることにより高効率の排気ガス浄化を実現する。酸素濃度が低く、炭化水素量が多すぎると、触媒表面上へのコーキングが起こりやすく、触媒劣化が促進されるので、上記排気ガス条件の範囲で使用するにより長時間の使用にも十分に耐えられ、高い浄化性能を維持できるのである。

## 【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

### 【0021】実施例1

#### (1) 第1触媒層の形成

ジエトキシアルミニウム自在水溶液の中に活性アルミナの粉末を添加して良く攪拌した後、乾燥器中120℃で8時間乾燥、空気気流中500℃で2時間焼成し、Ptが約1.0wt%担持されたPt-活性アルミナ粉を得た。この触媒粉末に硝酸酸性アルミナゾル及び水とを磁性ボールミルボットに入れ、約20分間混合・粉砕してPt-活性アルミナのスラリーを得た。アルミナゾルの添加量は5wt%とした。このようにして得られたスラリーを、1平方インチ断面当たり約400個の流路を持つコーゼライト質ハニカム担体1.0Lに塗布し、150℃で熱風乾燥した後、500℃で1時間焼成して触媒コート量約30g/Lのハニカム触媒を得た。該ハニカム触媒を酢酸カルシウム、酢酸バリウム及び硝酸ランタンを含む混合水溶液に浸した後、120℃で乾燥し、500℃で1時間焼成して、Ca、Ba及びLaをハニカム触媒当たりそれぞれ0.1モル、0.2モル及び0.1モル含有した第1触媒層をコートしたハニカム触媒A1を得た。

#### 【0022】(2) 第2触媒層の形成

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が約3.5のH型βゼオライトの粉末に平均粒径が1.2nmのシリカゾル及び水とを加え、磁性ボールミルボットに入れて約30分間混合・粉砕しβゼオライト及びシリカを含むスラリーを得た。この時のシリカゾルの添加量はSiO<sub>2</sub>として25wt%とした。このように得られたスラリーを、上記実施例1で得られたハニカム触媒A1に塗布し、150℃の熱風乾燥に続き、500℃で1時間焼成してコート量を約60g/Lの第2触媒層を有するハニカム触媒体A2を得た。

【0023】上記スラリーを150℃乾燥後、500℃で1時間焼成して得た固形物を砕き、この細孔分布、細孔容積を測定した。この結果、直径1nm以上4nm以下の細孔の容積和は、直径1nm以上100nm以下の細孔の容積総和の68%であった。

【0024】(3) 第3触媒層の形成、3層触媒の調製  
濃度0.17Mの硝酸銅及び硝酸コバルト混合水溶液(Cu:Co=8:2)の中にSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が約3.5のNa型MF1ゼオライトの粉末を添加して良く攪拌し、次いで濾過することにより固液を分離した。上記の攪拌・濾過操作を3回繰り返すことにより、Cu及びCoをイオン交換担持したMF1ゼオライト触媒ケーキを得た。このケーキを乾燥器中、120℃で24時間以上乾燥し、次いで電気炉を用い、大気雰囲気下600℃で4時間焼成することにより、Cuが3.9wt%、Coが0.8wt%担持されたCu-Co-MF1

触媒粉を得た。この触媒粉をアルミナゾル及び水と混合し、磁性ボールミルボットで 2 0 分間粉砕してスラリーとした。このスラリーを上記ハニカム触媒 A 2 にコーティングし、乾燥器中 1 2 0 °C で 8 時間乾燥、空気気流中 4 5 0 °C で 1 時間焼成することにより、実施例 1 になる 3 層触媒 1 を得た。該第 3 触媒層のコート量は約 2 2 0 g / L であった。

【0 0 2 5】＜実施例 2＞実施例 1 において、第 3 触媒層の MF I ギオライト粉末を  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が約 4 2 の Na 型  $\beta$  ゼオライトに代えた以外は同様にして実施例 2 になる 3 層触媒 2 を得た。

【0 0 2 6】＜実施例 3＞実施例 1 において、第 1 触媒層の Pt ( 1 . 0 w t % ) を Pd + Rh ( 1 . 2 w t % + 0 . 2 w t % ) に代えた以外は同様にして実施例 3 になる 3 層触媒 3 を得た。

【0 0 2 7】＜実施例 4＞実施例 1 において、第 1 触媒層の  $\text{CaO}$ 、1 モル、 $\text{BaO}$ 、2 モル及び  $\text{LaO}$ 、1 モルを、 $\text{MgO}$ 、0 . 5 モル、 $\text{BaO}$ 、1 . 3 モル、 $\text{KO}$ 、0 . 2 モルに代えた以外は同様にして実施例 4 になる 3 層触媒 4 を得た。

【0 0 2 8】＜実施例 5＞実施例 1 において、第 1 触媒層の  $\text{CaO}$ 、1 モル、 $\text{BaO}$ 、2 モル及び  $\text{LaO}$ 、1 モルを、 $\text{BaO}$ 、2 モル、 $\text{SrO}$ 、0 . 5 モル、 $\text{CsO}$ 、0 . 4、 $\text{CeO}$ 、2 . 9 モルに代えた以外は同様にして実施例 5 になる 3 層触媒 5 を得た。

【0 0 2 9】＜実施例 6＞実施例 1 において、第 1 触媒層の  $\text{CaO}$ 、1 モル、 $\text{BaO}$ 、2 モル及び  $\text{LaO}$ 、1 モルを、 $\text{LaO}$ 、0 . 8 モルに代えた以外は同様にして実施例 6 になる 3 層触媒 6 を得た。

【0 0 3 0】＜実施例 7＞実施例 1 において、1 触媒層の  $\text{CaO}$ 、1 モル、 $\text{BaO}$ 、0 . 2 モル及び  $\text{LaO}$ 、1 モルを、 $\text{BaO}$ 、3 モル及び  $\text{CeO}$ 、3 . 5 モルに代えた以外は同様にして実施例 7 になる 3 層触媒 7 を得た。

【0 0 3 1】＜実施例 8＞実施例 1 において、実施例 1 における第 2 触媒層の調製において、シリカゾルの添加量を  $\text{SiO}_2$  として 1 2 w t % とした以外は同様にして実施例 8 になる 3 層触媒 8 を得た。実施例 1 と同様にして第 2 触媒層用のスラリーを乾燥後、焼成して得た固形物を砕き、この細孔分布、細孔容積を測定した結果、直径 1 n m 以上 4 n m 以下の細孔の容積和は、直径 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下の細孔の容積総和の 5 4 % であった。

【0 0 3 2】＜実施例 9＞実施例 1 における第 2 触媒層の調製において、シリカゾルの添加量を  $\text{SiO}_2$  として 4 6 w t % とした以外は同様にして実施例 9 になる 3 層触媒 9 を得た。実施例 1 と同様にして第 2 触媒層用のスラリーを乾燥後、焼成して得た固形物を砕き、この細孔分布、細孔容積を測定した結果、直径 1 n m 以上 4 n m 以下の細孔の容積和は、直径 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下の細孔の容積総和の 5 0 % であった。

【0 0 3 3】＜実施例 1 0＞実施例 1 における第 2 触媒層の調製において、シリカゾルの添加量を  $\text{SiO}_2$  として 6 0 w t % とした以外は同様にして実施例 1 0 になる 3 層触媒 1 0 を得た。実施例 1 と同様にして第 2 触媒層用のスラリーを乾燥後、焼成して得た固形物を砕き、この細孔分布、細孔容積を測定した結果、直径 1 n m 以上 4 n m 以下の細孔の容積和は、直径 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下の細孔の容積総和の 4 5 % であった。

【0 0 3 4】＜実施例 1 1＞実施例 1 における第 2 触媒層の調製において、シリカゾルの添加量を  $\text{SiO}_2$  として 6 w t % とした以外は同様にして実施例 1 1 になる 3 層触媒 1 1 を得た。実施例 1 と同様にして第 2 触媒層用のスラリーを乾燥後、焼成して得た固形物を砕き、この細孔分布、細孔容積を測定した結果、直径 1 n m 以上 4 n m 以下の細孔の容積和は、直径 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下の細孔の容積総和の 4 0 % であった。

【0 0 3 5】＜比較例 1＞実施例 1 において、第 2 触媒層を設けずに第 1 触媒層の上に直接第 3 触媒層をコーティングした以外は同様にして比較例 1 になる 2 層触媒 R e f 1 を得た。

【0 0 3 6】＜比較例 2＞実施例 1 において、第 2 触媒層形成に際し、シリカゾルの代わりにアルミナゾルとし、その添加量を  $\beta$  ゼオライトに対して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 6 w t % とした以外は同様にして比較例 2 になる 3 層触媒 R e f 2 を得た。

【0 0 3 7】＜触媒性能試験例 1＞触媒の耐久処理；上記実施例及び比較例になる触媒を 4 気筒 2 . 5 L ディーゼルエンジンを設置したエンジンダイナモ装置の排気系に組み込み、触媒入口温度で 6 0 0 °C × 5 0 時間の急速耐久処理を行った。次に、4 気筒 2 . 5 L ディーゼルエンジンを設置したエンジンダイナモ装置の排気系に、耐久処理を行った後の実施例及び比較例になる触媒を組み込み、触媒入口温度 2 0 0 °C ~ 4 5 0 °C の昇温時の  $\text{NO}$ 、転化性能を測定した。触媒入口温度の昇温速度は、約 6 0 °C / m i n であり、この時の排気ガス中の平均  $\text{HC} / \text{NO}$ 、比は 2 . 5、ガス空間速度は約 4 3 0 0 0 h<sup>-1</sup> である。本装置では、エンジンマニホールドと触媒の間に設けたノズルから軽油を注入することにより排気ガス中の  $\text{HC} / \text{NO}$ 、比を変化させることが可能である。図 1 に、触媒性能試験例 1 による実施例及び比較例の触媒の触媒入口温度 4 0 0 °C における  $\text{NO}$ 、浄化率を示す。実施例になる触媒では明らかに  $\text{NO}$ 、浄化率が高く、低温域で  $\text{HC}$  類を効率良くトラップし、かつ昇温過程で  $\text{HC}$  を高効率で利用しているために優れた  $\text{NO}$ 、浄化効率を示すと考えられる。また、第 2 層の細孔容積の比率、アルカリ、アルカリ土類及び希土類の担持量が本発明の請求項 2、及び 7 の範囲を外れると、 $\text{NO}$ 、低減率向上効果が低くなることが分かる。

【0 0 3 8】＜触媒性能試験例 2＞触媒性能試験例 1 の浄化性能テストにおいて、実施例 2 の触媒を用い、エン

エンジン排気ガス中のHC濃度を変えることによりHC/NO<sub>x</sub>比を2.0から15.0の範囲で数水準かえてライトオフ・ライトオンの繰り返しを10回行った後のHC/NO<sub>x</sub>比に対する平均NO<sub>x</sub>浄化率(触媒入口温度400℃)を求めた。図2には、横軸HC/NO<sub>x</sub>比に対し、縦軸NO<sub>x</sub>の平均浄化率を示す。本発明になる触媒ではHC/NO<sub>x</sub>比が1.0以上の条件ではNO<sub>x</sub>浄化率の低下が顕著であり、むしろ適度なHC量で十分高い浄化率が得られることが分かる。

【0039】＜触媒性能試験3＞触媒性能試験例1の浄化性能テストにおいて、実施例2の触媒を用い、エンジン排気ガス組成の酸素濃度を2%から10%の範囲で数水準かえてライトオフ・ライトオンの繰り返しを10回行った後のライトオフ・ライトオンテストでのNO<sub>x</sub>成分について同様に平均NO<sub>x</sub>浄化率(触媒入口温度400℃)を求めた。図3には、横軸酸素濃度に対し、縦軸NO<sub>x</sub>の平均浄化率を示す。酸素濃度が5%以下でライトオフ・ライトオンテストを繰り返した場合、十分なNO<sub>x</sub>浄化率が得られないことが分かる。本触媒は5%以上のむしろ比較的酸素量の多い条件下で高性能を発揮する。

【0040】＜第2触媒の細孔分布、細孔容積の測定＞装置；島津製作所(マイクロメリテックス)製アサップ2400形

\*

\*測定方法；N<sub>2</sub>ガス吸着による走容法

細孔分布データ解析；BJH法

サンプルの前処理方法；250℃で約15hの脱気処理(10<sup>-3</sup>torr以下)

解析データ；吸着側のデータから、メソ細孔直径に対して積算吸着細孔容積をプロットし、これから直径1nm以上4nm以下の細孔の容積和V<sub>4</sub>と、直径1nm以上100nm以下の細孔の容積総和V<sub>100</sub>を求め、(V<sub>4</sub>/V<sub>100</sub>)×100(%)を算出した。

【0041】

【発明の効果】以上のように、本発明になる排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法を用いると、150℃以下の低温を含む条件で、しかも低いHC/NO<sub>x</sub>比条件の排気ガスが高効率で浄化可能となるため、環境汚染が少なく、経済性(燃費)に優れた自動車を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び比較例になる触媒の排気ガスNO<sub>x</sub>浄化性能を示す図である。

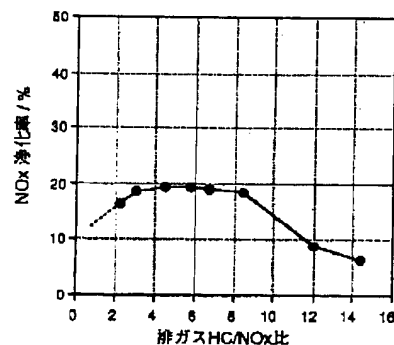
【図2】NO<sub>x</sub>浄化率に対する排気ガスHC/NO<sub>x</sub>比の影響を示す図である。

【図3】NO<sub>x</sub>浄化率に対する排気ガスO<sub>2</sub>濃度の影響を示す図である。

【図1】

| 触 媒   | 第2触媒層の細孔容積百分率<br>(V <sub>4</sub> /V <sub>100</sub> )×100(%) | 触媒入口400℃<br>NO <sub>x</sub> 浄化率(%) |
|-------|---|------------------------------------|
| 実施例1  | 68  | 17.9                               |
| 実施例2  | 68  | 18.3                               |
| 実施例3  | 68  | 16.6                               |
| 実施例4  | 68  | 17.4                               |
| 実施例5  | 68  | 15.8                               |
| 実施例6  | 68  | 15.1                               |
| 実施例7  | 68  | 14.9                               |
| 実施例8  | 54  | 17.8                               |
| 実施例9  | 50  | 16.7                               |
| 実施例10 | 45  | 14.8                               |
| 実施例11 | 40  | 14.4                               |
| 比較例1  | —   | 12.5                               |
| 比較例2  | 35  | 13.9                               |

【図2】



【図 3】

